

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-196497

(P2002-196497A)

(43) 公開日 平成14年7月12日 (2002.7.12)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
G 0 3 F 7/039	6 0 1	G 0 3 F 7/039	2 H 0 2 5
C 0 8 K 5/00		C 0 8 K 5/00	4 J 0 0 2
5/09		5/09	5 F 0 4 6
5/16		5/16	
5/36		5/36	

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-85283(P2001-85283)
(22) 出願日 平成13年3月23日 (2001.3.23)
(31) 優先権主張番号 特願2000-320810(P2000-320810)
(32) 優先日 平成12年10月20日 (2000.10.20)
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000005201
富士写真フイルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼210番地
(72) 発明者 山中 司
静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写
真フイルム株式会社内
(72) 発明者 西山 文之
静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写
真フイルム株式会社内
(74) 代理人 100105647
弁理士 小栗 昌平 (外4名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 サーマルフロー用化学増幅型ポジレジスト組成物及びパターン形成方法

(57) 【要約】

【課題】 半導体デバイスの製造において、通常のパターン形成においても十分な解像力を示し、また、フローベークでパターン寸法を小さくすることが可能で、フロー量が制御し易いレジスト材料及びそのパターン形成方法を提供すること。

【解決手段】 水酸基の10～50mol%を酸分解性基で置換した平均分子量が5,000～50,000で分散度が1.0～1.3である特定のヒドロキシスチレン樹脂 (A) と水酸基の10～50mol%を酸分解性基で置換した平均分子量が5,000～50,000である特定のヒドロキシスチレン樹脂

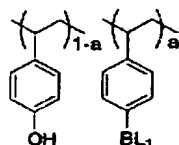
(B) および光酸発生剤を含有することを特徴とするサーマルフロー用化学増幅型ポジレジスト組成物。

1

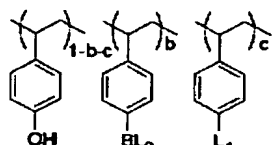
【特許請求の範囲】

【請求項1】水酸基の10～50mol%を酸分解性基で置換した平均重量分子量が5,000～50,000で分散度が1.0～1.3である下記ヒドロキシスチレン樹脂（A）と水酸基の10～50mol%を酸分解性基で置換した平均重量分子量が5,000～50,000である下記ヒドロキシスチレン樹脂（B）および光酸発生剤を含有することを特徴とするサーマルフロー用化学増幅型ポジレジスト組成物。

【化1】



(A)

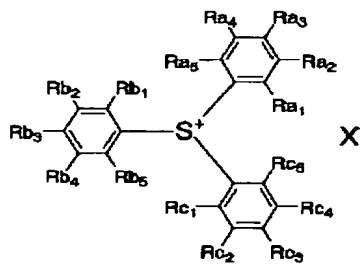


(B)

式(A)及び(B)において、BL₁及びBL₂は、同じでも異なってもよく、酸分解性基を表す。L₁は水素原子または酸で分解しない基を表す。0.1 ≤ a ≤ 0.5、0.1 ≤ b ≤ 0.5、及び0.0 < c ≤ 0.3である。

【請求項2】ヒドロキシスチレン樹脂（A）及び（B）の平均重量分子量が共に5,000～30,000であることを特徴とする請求項1に記載のサーマルフロー用化学増幅型ポジレジスト組成物。

【請求項3】式(A)及び式(B)におけるBL₁及びBL₂



(III)

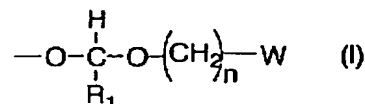
式(III)において、Ra₁～Ra₅、Rb₁～Rb₅、Rc₁～Rc₅は、各々独立に、水素原子、直鎖状、分岐状あるいは環状アルキル基、直鎖状、分岐状あるいは環状アルコキシ基、ヒドロキシル基、ハロゲン原子、又は-S-R基を表す。Rは、直鎖状、分岐状あるいは環状アルキル基又はアリール基を表す。また、Ra₁～Ra₅、Rb₁～Rb₅、Rc₁～Rc₅のうち、2つ以上が結合して、単結合、炭素、酸素、イオウ、及び窒素から選択される1種又は2種以上を含む環を形成していてもよい。X⁻は、R₃-SO₃⁻またはR₃-COO⁻を表す。R₃は、炭素数1～20までの直鎖、分岐あるいは環状のアルキル基、炭素数6～20の置換あるいは無置換のアリール基または炭素数6～20の置換あるいは無置換のアラルキル基、炭素数1～20までの直鎖、分岐あるいは環状のパーフルオロアルキル基、又は炭素数6～20の置換あるいは無置換のパーフルオロアリール基を表す。式(IV)において、Rd₁及びRd₂は、各々独立に、炭素数1～10の直

2

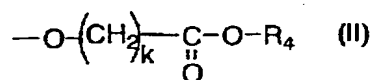
L₂少なくともひとつが下記式(I)または式(II)で表される基であることを特徴とする請求項1又は2に記載のサーマルフロー用化学増幅型ポジレジスト組成物。

【0014】

【化2】



(I)

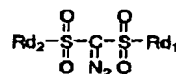


(II)

R₁は炭素数1～4のアルキル基を表す。Wは、直鎖、分岐あるいは環状の炭素数1～10までのアルキル基を表す。nは1～4の整数を表す。R₄は直鎖、分岐あるいは環状の炭素数4～10のアルキル基を表す。kは0～4の整数を表す。

【請求項4】光酸発生剤として、少なくとも下記式(II)で表されるオニウム塩および/または下記式(IV)で表されるスルホニルジアゾメタンを含む請求項1～3に記載のサーマルフロー用化学増幅型ポジレジスト組成物。

【化3】



(IV)

鎖、分岐あるいは環状のアルキル基、炭素数6～20の置換あるいは無置換のアリール基、又は炭素数6～20の置換あるいは無置換のアラルキル基を表す。

【請求項5】更にカルボン酸または/かつカルボン酸無水物を含有する請求項1～4のいずれかに記載のサーマルフロー用化学増幅型ポジレジスト組成物。

【請求項6】更に含窒素塩基性有機化合物を含有する請求項1～5のいずれかに記載のサーマルフロー用化学増幅型ポジレジスト組成物。

【請求項7】半導体基板上に、請求項1～6のいずれかに記載の化学増幅型ポジレジスト組成物によりフォトリソレジスト膜を形成した後、300nm以下の波長の放射線によりパターン露光、加熱処理、現像処理を順次行い所望よりやや大きなコンタクトホールパターンを形成し、この半導体基板を120℃～160℃に加熱し、レジストを熱フローさせることで所望のサイズのコンタクトホールパターンを形成するパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は半導体製造用のレジストマスク、特にコンタクトホール形成用レジスト及びそのパターン形成方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】これまで光（g線、i線、KrFエキシマレーザー光）による縮小投影露光法が利用されている。

一般に、レンズの解像度Rは、Rayleighの理論式により、以下の式で表される。

$$R = k[\lambda / (N.A.)]$$

ここで、 λ は露光波長、N.A.はレンズの開口数（Numerical Aparature）で、ウエハーに対して入射する開き角度を θ とした場合、 $N.A. = \sin \theta$ である。 k はレジストにより異なった値を示し、レジストの性能を示す特性パラメータとして使われることも多い。iレジストまでの経験ではレジストを改良しても0.5程度までしか小さくならない。解像力を高めるということは、上記式から明らかなように、Rを小さくすることであり、そのためにはN.A.を大きくするか、 λ を小さくするが、 k を小さくすることが必要である。ところが、現在ではN.A.も0.7に迫る値まで大きくなり、 k も0.5という限界に到達している。波長を更に短くする観点からKrFエキシマレーザー光の248nmからArFエキシマレーザー光の193nmさらにはF₂エキシマレーザー光の157nmが検討されているが、実際の半導体製造に使用できるレジスト材料や装置の開発が遅れているため従来の露光装置で更に微細なパターンを形成できるレジスト材料やパターン形成方法が望まれていた。

【0003】特開平6-37071号で開示されている真空中で紫外線（UV）を照射しながらウエハーを加熱（フローベーク）して、レジスト形状を変化（フロー）させて、レジストパターンの寸法を小さくすることができる半導体装置のコンタクトホール径の調整方法は有望であるが、それに適したレジスト材料の開発が不十分であった。また、真空中でUV照射しながらウエハーをフローベークするというプロセスは煩雑であるため、空気中のフローベークのみで同じ効果が得られるレジスト材料が望まれていた。しかしこれまで知られているレジスト材料に対してフローベークプロセスを適用すると、フロー速度が速くホールサイズの制御し難いという問題や、実用的なフロー温度（150℃以下）でも十分フローしない等の問題があった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は通常のパターン形成方法においても十分な解像力を示し、かつ、フローベークのみでパターン寸法を小さくすることに適したレジスト材料とそのパターン形成方法を提供することを目的とする。本発明によれば、通常のパターン形成においても十分な解像力を示し、かつ、適切なフローベーク

温度のみでパターン寸法を小さくすることが可能であり、フロー速度も適切でありフロー量が制御し易いレジスト材料が提供される。

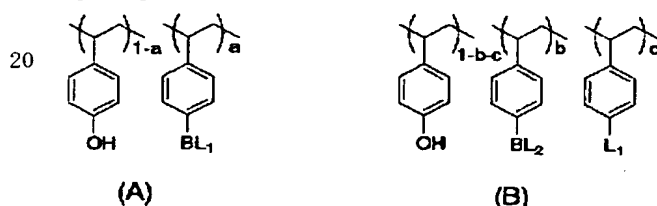
【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、ポジ型化学増幅系レジスト組成物の構成材料を鋭意検討した結果、使用することにより、本発明の目的が達成されることを見出し、本発明に至った。即ち、上記目的は下記構成によって達成される。

- 10 【0006】（1）水酸基の10～50mol%を酸分解性基で置換した平均分子量が5,000～50,000で分散度が1.0～1.3である下記ヒドロキシスチレン樹脂（A）と水酸基の10～50mol%を酸分解性基で置換した平均分子量が5,000～50,000である下記ヒドロキシスチレン樹脂（B）および光酸発生剤を含有することを特徴とするサーマルフロー用化学増幅型ポジレジスト組成物。

【0007】

【化4】



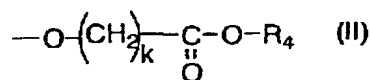
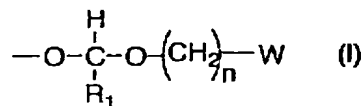
【0008】式(A)及び(B)において、BL₁及びBL₂は、同じでも異なってもよく、酸分解性基を表す。L₁は水素原子または酸で分解しない基を表す。0.1 ≤ a ≤ 0.5、0.1 ≤ b ≤ 0.5、及び0.0 < c ≤ 0.3である。

（2）ヒドロキシスチレン樹脂（A）及び（B）の平均分子量が共に5,000～30,000であることを特徴とする上記（1）に記載のサーマルフロー用化学増幅型ポジレジスト組成物。

（3）式(A)及び式(B)におけるBL₁及びBL₂少なくともひとつが下記式(I)または式(II)で表される基であることを特徴とする上記（1）又は（2）に記載のサーマルフロー用化学増幅型ポジレジスト組成物。

【0009】

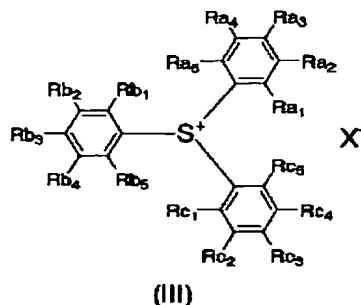
【化5】



R₁は炭素数1～4のアルキル基を表す。Wは、直鎖、分岐あるいは環状の炭素数1～10までのアルキル基を表す。nは1～4の整数を表す。R₄は直鎖、分岐あるいは環状の炭素数4～10のアルキル基を表す。kは0

～4の整数を表す。

(4) 光酸発生剤として、少なくとも下記式 (III) で表されるオニウム塩および／または下記式 (IV) で表されるスルホニルジアゾメタンを含む上記 (1) ～ (3) *



【0011】式 (III)において、 $R_{a1} \sim R_{a5}$ 、 $R_{b1} \sim R_{b5}$ 、 $R_{c1} \sim R_{c5}$ は、各々独立に、水素原子、直鎖状、分岐状あるいは環状アルキル基、直鎖状、分岐状あるいは環状アルコキシ基、ヒドロキシル基、ハロゲン原子、又は $-S-R$ 基を表す。Rは、直鎖状、分岐状あるいは環状アルキル基又はアリール基を表す。また、 $R_{a1} \sim R_{a5}$ 、 $R_{b1} \sim R_{b5}$ 、 $R_{c1} \sim R_{c5}$ のうち、2つ以上が結合して、単結合、炭素、酸素、イオウ、及び窒素から選択される1種又は2種以上を含む環を形成していてもよい。 X^- は、 $R_3-SO_3^-$ または R_3-COO^- を表す。R₃は、炭素数1～20までの直鎖、分岐あるいは環状のアルキル基、炭素数6～20の置換あるいは無置換のアリール基または炭素数6～20の置換あるいは無置換のアラルキル基、炭素数1～20までの直鎖、分岐あるいは環状のパフルオロアルキル基、又は炭素数6～20の置換あるいは無置換のパフルオロアリール基を表す。式 (IV) において、 R_{d1} 及び R_{d2} は、各々独立に、炭素数1～10の直鎖、分岐あるいは環状のアルキル基、炭素数6～20の置換あるいは無置換のアリール基、又は炭素数6～20の置換あるいは無置換のアラルキル基を表す。

【0012】(5) 更にカルボン酸または／かつカルボン酸無水物を含有する上記 (1) ～ (4) のいずれかに記載のサーマルフロー用化学増幅型ポジレジスト組成物。

(6) 更に含窒素塩基性有機化合物を含有する上記

(1) ～ (5) のいずれかに記載のサーマルフロー用化学増幅型ポジレジスト組成物。

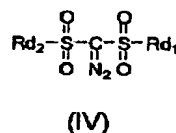
【0013】(7) 半導体基板上に、上記 (1) ～

(6) のいずれかに記載の化学増幅型ポジレジスト組成物によりフォトリソ膜を形成した後、300nm以下の波長の放射線によりパターン露光、加熱処理、現像処理を順次行い所望よりやや大きなコンタクトホールパターンを形成し、この半導体基板を120℃～160℃に加熱し、レジストを熱フローさせることで所望のサイズのコンタクトホールパターンを形成するパターン形成方法。

*のいずれかに記載のサーマルフロー用化学増幅型ポジレジスト組成物。

【0010】

【化6】



【0014】

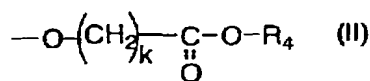
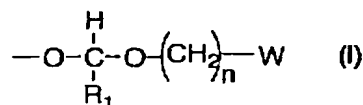
【発明の実施の形態】以下、本発明に使用する各成分について詳細に説明する。

〔1〕樹脂

上記式 (A) 及び (B) において、 BL_1 及び BL_2 は、同じでも異なってもよく、酸分解性基を表す。ここで酸分解性基は、酸により分解し、樹脂をアルカリ可溶性とする基である。 BL_1 及び BL_2 は、酸分解性基であれば特に限定されないが、下記一般式 (I) または (I I) の構造が好ましく、特に一般式 (I) の構造が好ましい。

【0015】

【化7】



【0016】式中、 R_1 は炭素数1～4のアルキル基を表す。Wは、直鎖、分岐あるいは環状の炭素数1～10までのアルキル基を表す。nは1～4の整数を表す。 R_4 は直鎖、分岐あるいは環状の炭素数4～10のアルキル基を表す。kは0～4の整数を表す。

【0017】 BL_1 は、好ましくは一般式 (I) で表される基であり、特に一般式 (I) において、Wが直鎖、分岐あるいは環状の炭素数1～6のアルキル基、nは1または2である基が好ましい。 BL_2 は、好ましくは、一般式 (I) において、Wが直鎖、分岐あるいは環状の炭素数1～6のアルキル基であり、nが1または2である基であるか、または、一般式 (I I) において、 R_4 が直鎖、分岐あるいは環状の炭素数4～6のアルキル基であり、kが0または1である基である。

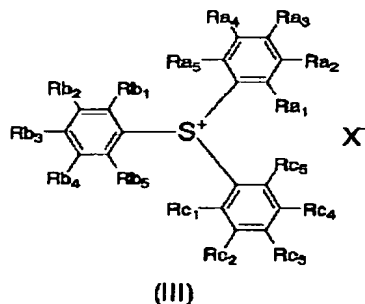
【0018】 L_1 は酸で分解しない基であれば特に限定されないが、好ましくは水素原子、炭素数1～6の直鎖、分岐あるいは環状のアルキル基、炭素数1～6の直

鎖、分岐あるいは環状のアルコキシ基、又は、ハロゲン原子、ニトロ基、アミノ基またはシアノ基の群から選ばれた基である。特に好ましくは、水素原子、炭素数1～6の直鎖、分岐あるいは環状のアルキル基、炭素数1～6の直鎖、分岐あるいは環状のアルコキシ基である。

【0019】ポリマー(A)と(B)の重量平均分子量は、各々5000～50000、好ましくは5000～30000である。ポリマー(A)と(B)との混合物の好ましい重量平均分子量の範囲は、好ましくは10000～50000、特に好ましくは15000～30000である。分子量が好ましい範囲より小さいとフロー速度が著しく速くなってしまい好ましくない。また、分子量が好ましい範囲より大きいとポリマーの耐熱性が高くなりすぎ、適切な温度範囲でレジストフローが起こらなくなるために、好ましくない。また、フロー開始温度とフロー速度の調整のしやすさの観点でポリマー(A)とポリマー(B)との重量平均分子量の差が1000以上ある場合が好ましい。重量平均分子量、分散度は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(ポリスチレン換算値)にて得ることができる。

【0020】ポリマー(A)/ポリマー(B)比は重量で1/9～9/1の間で混合して使用するのが好ましい。一方のポリマー比率が10%以下では本発明の効果が十分に発現しない。更に好ましくはポリマー(A)/ポリマー(B)=2/8～8/2であり、特に好ましくはポリマー(A)/ポリマー(B)=3/7～7/3である。

【0021】本発明のポリマー(A)/ポリマー(B)の混合物は、欧州特許254853号、特開平2-25850号、同3-223860号、同4-251259号等に開示されているように、アルカリ可溶性樹脂に酸で分解し得る基の前駆体を反応させる、もしくは、酸で分解し得る基の結合したアルカリ可溶性樹脂モノマーを種々のモノマーと共重合して得ることができる。このようにして得られたポリマーを本発明の開示に従って適宜混合することにより本発明で用いられるポリマーを得ることができる。また、ポリマー(A)及び(B)に対*



【0027】式(III)において、 $R_{a1} \sim R_{a5}$ 、 $R_{b1} \sim R_{b5}$ 、 $R_{c1} \sim R_{c5}$ は、各々独立に、水素原子、直鎖状、分岐状あるいは環状アルキル基、直鎖状、分岐状あるいは環状アルコキシ基、ヒドロキシル基、ハロゲン原子、

*応する幹ポリマーをあらかじめ混合しておき、上記と同じ方法に従って酸で分解し得る基の前駆体を反応させる方法で得ることもできる。

【0022】〔2〕光酸発生剤

本発明で用いられる光酸発生剤は、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物である。このような光酸発生剤としては、光カチオン重合の光開始剤、光ラジカル重合の光開始剤、色素類の光消色剤、光変色剤、あるいはマイクロレジスト等に使用されている公知の光(400～200nmの紫外線、遠紫外線、特に好ましくは、g線、h線、i線、KrFエキシマレーザー光)、ArFエキシマレーザー光、電子線、X線、分子線又はイオンビームにより酸を発生する化合物及びそれらの混合物を適宜に選択して使用することができる。

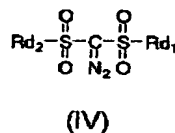
【0023】本発明に用いることができる光酸発生剤として、より具体的には、たとえば、ジアゾニウム塩、アンモニウム塩、ホスホニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、セレノニウム塩、アルソニウム塩等のオニウム塩、有機ハロゲン化合物、有機金属/有機ハロゲン化合物、*o*-ニトロベンジル型保護基を有する光酸発生剤、イミノスルフォネート等に代表される光分解してスルホン酸を発生する化合物、ジスルホン化合物、ジアゾケツスルホン、ジアゾジスルホン化合物等を挙げることができる。また、これらの光により酸を発生する基、あるいは化合物をポリマーの主鎖又は側鎖に導入した化合物を用いることができる。

【0024】さらにV. N. R. Pillai, Synthesis, (1), 1(1980)、A. Abad et al, Tetrahedron Lett., (47)4555(1971)、D. H. R. Barton et al, J. Chem. Soc., (C), 329(1970)、米国特許第3,779,778号、欧州特許第126,712号等に記載の光により酸を発生する化合物も使用することができる。

【0025】本発明における好ましい光酸発生剤として、少なくとも下記(III)式で表されるオニウム塩および/または下記(IV)式で表されるスルホニルジアゾメタンを挙げることができる。

【0026】

【化8】



又は-S-R基を表す。Rは、直鎖状、分岐状あるいは環状アルキル基又はアリール基を表す。また、 $R_{a1} \sim R_{a5}$ 、 $R_{b1} \sim R_{b5}$ 、 $R_{c1} \sim R_{c5}$ のうち、2つ以上が結合して、単結合、炭素、酸素、イオウ、及び窒素から選択さ

れる1種又は2種以上を含む環を形成していてもよい。
 X^- は、 $R_3-SO_3^-$ または R_3-COO^- を表す。 R_3 は、炭素数1~20までの直鎖、分岐あるいは環状のアルキル基、炭素数6~20の置換あるいは無置換のアリール基または炭素数6~20の置換あるいは無置換のアラルキル基、炭素数1~20までの直鎖、分岐あるいは環状のパーフルオロアルキル基、又は炭素数6~20の置換あるいは無置換のパーフルオロアリール基を表す。

【0028】 $R_{a1} \sim R_{a5}$ 、 $R_{b1} \sim R_{b5}$ 、 $R_{c1} \sim R_{c5}$ 、 R の直鎖状、分岐状アルキル基としては、置換基を有してもよい、メチル基、エチル基、プロピル基、 n -ブチル基、 sec -ブチル基、 t -ブチル基、 t -アミル基のような炭素数1~6個のものが挙げられる。環状アルキル基としては、置換基を有してもよい、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基のような炭素数3~8個のものが挙げられる。直鎖状、分岐状アルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、ヒドロキシエトキシ基、プロポキシ基、 n -ブトキシ基、イソブトキシ基、 sec -ブトキシ基、 t -ブトキシ基のような炭素数1~6個のものが挙げられる。

【0029】環状アルコキシ基としては、例えば、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基が挙げられる。ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子を挙げることができる。 R のアリール基としては、例えば、フェニル基、トリル基、メトキシフェニル基、ナフチル基のような置換基を有してもよい炭素数6~14個のものが挙げられる。これらの置換基として好ましくは、炭素数1~4個のアルコキシ基、ハロゲン原子（例えば、フッ素原子、塩素原子、沃素原子）、炭素数6~10個のアリール基、炭素数2~6個のアルケニル基、シアノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、炭素数2~6のアルコキシカルボニル基、ニトロ基等が挙げられる。

【0030】また、 $R_{a1} \sim R_{a5}$ 、 $R_{b1} \sim R_{b5}$ 、 $R_{c1} \sim R_{c5}$ のうち、2つ以上が結合して形成する、単結合、炭素、酸素、イオウ、及び窒素から選択される1種又は2種以上を含む環としては、例えば、フラン環、ジヒドロフラン環、ピラン環、トリヒドロピラン環、チオフェン環、ピロール環等を挙げることができる。

【0031】 $R_{a1} \sim R_{a5}$ 、 $R_{b1} \sim R_{b5}$ 、 $R_{c1} \sim R_{c5}$ は、好ましくは、水素原子、炭素数1~6までの直鎖、分岐あるいは環状のアルキル基、炭素数1~6までの直鎖、分岐あるいは環状のアルコキシ基を表す。

【0032】 R_3 としてのアリール基及びアラルキル基が有していてもよい好ましい置換基としては、炭素数1~5のアルキル基、炭素数1~5のフルオロアルキル基、ハロゲン原子（特にフッ素原子）を挙げることができる。 R_3 としてのアルキル基が有していてもよい好ましい置換基としては、炭素数1~5のアルコキシ基を挙

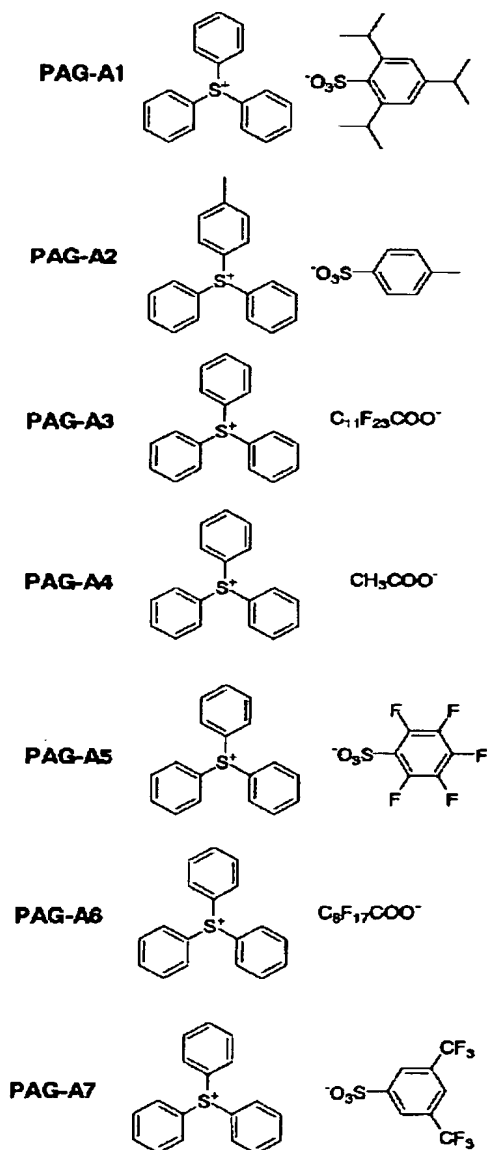
げることができる。

【0033】式(IV)において、 R_{d1} 及び R_{d2} は、各々独立に、炭素数1~10の直鎖、分岐あるいは環状のアルキル基、炭素数6~20の置換あるいは無置換のアリール基、又は炭素数6~20の置換あるいは無置換のアラルキル基を表す。 R_{d1} 及び R_{d2} としてのアリール基及びアラルキル基が有していてもよい好ましい置換基としては、炭素数1~5のアルキル基、炭素数1~5のフルオロアルキル基、ハロゲン原子（特にフッ素原子）、水酸基を挙げることができる。 R_{d1} 及び R_{d2} としてのアルキル基が有していてもよい好ましい置換基としては、炭素数1~5のアルコキシ基を挙げることができる。

【0034】光酸発生剤の具体例としては以下のものが挙げられるが、これらに限るものではない。

【0035】

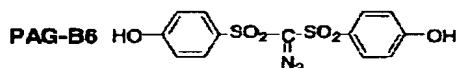
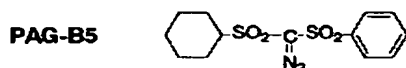
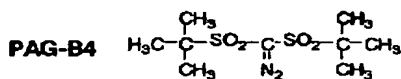
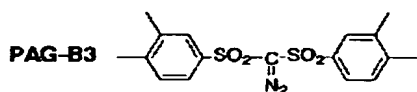
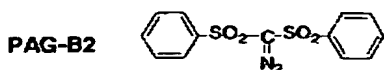
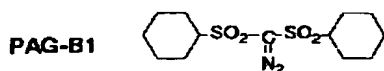
【化9】



11

【0036】

【化10】



【0037】〔3〕カルボン酸及びカルボン酸無水物
本発明の組成物は、カルボン酸やカルボン酸無水物を添加することで、最適フロー温度が高くなり、フロー速度も低下させることができる。

【0038】カルボン酸無水物がより好ましい。カルボン酸無水物の具体例としては、マレイン酸無水物、コハク酸無水物、イタコン酸無水物、フタル酸無水物、シトラコン酸無水物、無水 α -メチルグルタコン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、クロル無水マレイン酸、d-フェニル無水マレイン酸、ピロメリット酸、無水ハイミック酸、3, 6-エンドメチレン無水フタル酸、テルペン無水マレイン酸付加物、 α -テルピネン無水マレイン酸付加物、4, 5-シクロヘキセンジカルボン酸無水物、1-メチル-4, 5-シクロヘキセンジカルボン酸無水物、3, 6-メチレン1, 2, 3, 6-テトラヒドロシスフタル酸無水物、(4-カルボキシ-4-シクロヘキセニル)酢酸無水物、4-メチル-4, 5-シクロヘキセンジカルボン酸無水物、

【0039】(4-カルボキシ-5-シクロヘキセニ

12

ル)酢酸無水物、3, 6-メチレン-1, 2, 3, 6-テトラヒドロシスフタル酸無水物、6-(5-カルボキシ-ビシクロ[2, 2, 1]-ヘプタ-2-エニル)酢酸無水物、3, 6-メタノ-1-メチル1, 2, 3, 6-テトラヒドロシスフタル酸無水物、2-オキサ-1, 4-ジオキソ-5, 8-メタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、5, 8-メタノ1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン-1, 2-ジカルボン酸無水物、5, 8-メタノ-1-メチル-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン-2, 3-ジカルボン酸無水物、1, 4, 5, 8-ジメタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン-2, 3-ジカルボン酸無水物、

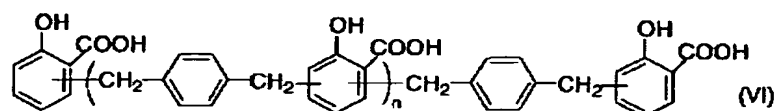
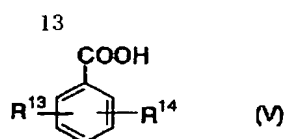
【0040】2-オキサ-1, 3-ジオキソ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a, 9, 9a, 10, 10a-ドデカヒドロアントラセン、4-(5-ビシクロ[2, 2, 1]-ヘプタ-2-エニル)フタル酸無水物、フェノールフタレイン、4-(2, 5-ジオキソテトラヒドロフラン-3-イル)-テトラリン-1, 2-ジカルボン酸無水物、5-(2, 5-ジオキソテトラヒドロフラン-3-イル)-3-メチル-3-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸無水物、4-メチルシクロヘキサン-1, 2-ジカルボン酸無水物、メチルシクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸無水物、エンド-ビシクロ[2, 2, 2]オクタ-5-エン-2, 3-ジカルボン酸無水物等を挙げることができる。

【0041】カルボン酸としては、上記のカルボン酸無水物に対応したものに加え、飽和又は不飽和脂肪族カルボン酸、脂環式カルボン酸、オキシカルボン酸、アルコキシカルボン酸、ケトカルボン酸、芳香族カルボン酸などいずれも使用でき、特に限定されるものではない。

【0042】例えば、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸などの1価或多価脂肪族カルボン酸、1, 1-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 3-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 1-シクロヘキシルジ酢酸などの脂環式カルボン酸、アクリル酸、クロトン酸、イソクロトン酸、3-ブテン酸、メタクリル酸、4-ペンテン酸、プロピオール酸、2-ブチン酸、マレイン酸、フマル酸、アセチレンカルボン酸などの不飽和脂肪族カルボン酸、オキシ酢酸などのオキシカルボン酸、メトキシ酢酸、エトキシ酢酸などのアルコキシカルボン酸、ピルビン酸などのケトカルボン酸や一般式(V)及び一般式(VI)で表される芳香族カルボン酸などが挙げることができる。

【0043】

【化11】



【0044】式(V)中、 R^{13} 及び R^{14} はそれぞれ独立して水素原子、水酸基、ニトロ基、カルボキシ基、又はビニル基を表す(ただし、 R^{13} 及び R^{14} が共に水素原子の場合は除く)。式(VI)中、 n は0又は1~10の整数を示す。

【0045】特に脂環式カルボン酸、不飽和脂肪族カルボン酸、及び芳香族カルボン酸が好ましく使用される。

【0046】上記一般式(V)で表される芳香族カルボン酸としては、例えばp-ヒドロキシ安息香酸、o-ヒドロキシ安息香酸、2-ヒドロキシ-3-ニトロ安息香酸、3,5-ジニトロ安息香酸、2-ニトロ安息香酸、2,4-ジヒドロキシ安息香酸、2,5-ジヒドロキシ安息香酸、2,6-ジヒドロキシ安息香酸、3,4-ジヒドロキシ安息香酸、3,5-ジヒドロキシ安息香酸、2-ビニル安息香酸、4-ビニル安息香酸、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸などを挙げることができ、特にo-位に置換基を有する安息香酸、例えばo-ヒドロキシ安息香酸、o-ニトロ安息香酸、フタル酸などが好適である。

【0047】また、一般式(VI)で表される芳香族カルボン酸化合物としては、式中の n が単一のもののみ、または異種のものを組み合わせても使用することができるが、実用的にはフェノール化合物として市販されているSAX(商品名、三井東圧化学社製)が好ましく用いられる。

【0048】いずれのカルボン酸及びカルボン酸無水物も、1種単独であるいは2種以上を組み合わせることができる。好ましい添加量は、組成物の溶剤を除く固形分に対して、5重量%以下、好ましくは0.1~3重量%である。

【0049】〔4〕有機塩基性化合物

本発明で用いることのできる好ましい(C)有機塩基性化合物は、フェノールよりも塩基性の強い化合物である。中でも含窒素塩基性化合物が好ましい。(C)有機塩基性化合物を加えることにより、経時での感度変動が改良される。このような有機塩基性化合物としては、下記に示される構造を有するものが挙げられる。

【0050】

〔化12〕

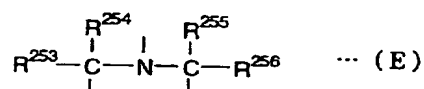
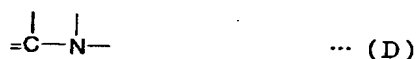


【0051】ここで、 R^{250} 、 R^{251} 及び R^{252} は、各々

独立に、水素原子、炭素数1~6のアルキル基、炭素数1~6のアミノアルキル基、炭素数1~6のヒドロキシアルキル基又は炭素数6~20の置換もしくは非置換のアリール基であり、ここで R^{251} と R^{252} は互いに結合して環を形成してもよい。

【0052】

〔化13〕



【0053】(式中、 R^{253} 、 R^{254} 、 R^{255} 及び R^{256} は、各々独立に、炭素数1~6のアルキル基を示す)

更に好ましい化合物は、一分子中に異なる化学的環境の窒素原子を2個以上有する含窒素塩基性化合物であり、特に好ましくは、置換もしくは未置換のアミノ基と窒素原子を含む環構造の両方を含む化合物もしくはアルキルアミノ基を有する化合物である。好ましい具体例としては、置換もしくは未置換のグアニジン、置換もしくは未置換のアミノピリジン、置換もしくは未置換のアミノアルキルピリジン、置換もしくは未置換のアミノピロリジン、置換もしくは未置換のインダーゾル、置換もしくは未置換のピラゾール、置換もしくは未置換のピラジン、置換もしくは未置換のピリミジン、置換もしくは未置換のプリン、置換もしくは未置換のイミダゾリン、置換もしくは未置換のピラゾリン、置換もしくは未置換のピペラジン、置換もしくは未置換のアミノモルフォリン、置換もしくは未置換のアミノアルキルモルフォリン等が挙げられる。好ましい置換基は、アミノ基、アミノアルキル基、アルキルアミノ基、アミノアリール基、アリールアミノ基、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、アリール基、アリールオキシ基、ニトロ基、水酸基、シアノ基である。

【0054】含窒素塩基性化合物の好ましい具体例として、グアニジン、1,1-ジメチルグアニジン、1,

1, 3, 3, -テトラメチルグアニジン、2-アミノピリジン、3-アミノピリジン、4-アミノピリジン、2-ジメチルアミノピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、2-ジエチルアミノピリジン、2-(アミノメチル)ピリジン、2-アミノ-3-メチルピリジン、2-アミノ-4-メチルピリジン、2-アミノ-5-メチルピリジン、2-アミノ-6-メチルピリジン、3-アミノエチルピリジン、4-アミノエチルピリジン、3-アミノピロリジン、ピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペリジン、4-アミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-ピペリジノピペリジン、2-イミノピペリジン、1-(2-アミノエチル)ピロリジン、ピラゾール、3-アミノ-5-メチルピラゾール、5-アミノ-3-メチル-1-p-トリルピラゾール、ピラジン、2-(アミノメチル)-5-メチルピラジン、ピリミジン、2, 4-ジアミノピリミジン、4, 6-ジヒドロキシピリミジン、2-ピラズリン、3-ピラズリン、N-アミノモルフォリン、N-(2-アミノエチル)モルフォリン、1, 5-ジアザビシクロ[4. 3. 0]ノナ-5-エン、1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]ウンデカー7-エン、1, 4-ジアザビシクロ[2. 2. 2]オクタン、2, 4, 5-トリフェニルイミダゾール、N-メチルモルホリン、N-エチルモルホリン、N-ヒドロキシエチルモルホリン、N-ベンジルモルホリン、シクロヘキシルモルホリノエチルチオウレア(CHMETU)等の3級モルホリン誘導体、特開平11-52575号公報に記載のヒンダードアミン類(例えば該公報[0005]に記載のもの)等が挙げられるがこれに限定されるものではない。

【0055】特に好ましい具体例は、1, 5-ジアザビシクロ[4. 3. 0]ノナ-5-エン、1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]ウンデカー7-エン、1, 4-ジアザビシクロ[2. 2. 2]オクタン、4-ジメチルアミノピリジン、ヘキサメチレンテトラミン、4, 4-ジメチルイミダゾリン、ピロール類、ピラゾール類、イミダゾール類、ピリダジン類、ピリミジン類、CHMETU等の3級モルホリン類、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)セバゲート等のヒンダードアミン類、N, N-ジシクロヘキシルメチルアミン等を

【0056】これらの有機塩基性化合物は、単独あるいは2種以上組み合わせ用いられる。有機塩基性化合

物の使用量は、感光性樹脂組成物の全組成物の固形分に対し、通常、0.001~10重量%、好ましくは0.01~5重量%である。0.001重量%未満では上記有機塩基性化合物の添加の効果が得られない。一方、10重量%を超えると感度の低下や非露光部の現像性が悪化する傾向がある。

【0057】〔5〕酸分解性溶解阻止剤

本発明の組成物に好ましく使用できる酸分解性溶解阻止化合物として、例えば、特許第2919142号、特許第2655384号などに記載された低分子酸分解性溶解阻止剤化合物を用いることができる。酸分解性溶解阻止剤の添加により、溶解コントラストが高められ、解像力やデフォーカスラティチュード(DOF)が向上する。また、可塑剂的な働きをするために、最適フロー温度を低下させたり、フロー速度を増加させることができるため、フロー特性の調整剤としても有効である。酸分解性溶解阻止剤の好ましい添加量は、組成物中で、10重量%以下、好ましくは5重量%以下である。

【0058】〔6〕フッ素系及び/又はシリコン系界面活性剤

本発明のポジ型フォトレジスト組成物には、好ましくはフッ素系及び/又はシリコン系界面活性剤を含有する。本発明のポジ型フォトレジスト組成物には、フッ素系界面活性剤、シリコン系界面活性剤及びフッ素原子と珪素原子の両方を含有する界面活性剤のいずれか、あるいは2種以上を含有することが好ましい。本発明のポジ型フォトレジスト組成物が上記酸分解性樹脂と上記界面活性剤とを含有することにより、疎密依存性が改良される。

【0059】これらの界面活性剤として、例えば特開昭62-36663号、特開昭61-226746号、特開昭61-226745号、特開昭62-170950号、特開昭63-34540号、特開平7-230165号、特開平8-62834号、特開平9-54432号、特開平9-5988号、米国特許5405720号、同5360692号、同5529881号、同5296330号、同5436098号、同5576143号、同5294511号、同5824451号記載の界面活性剤を挙げることができる。下記市販の界面活性剤をそのまま用いることもできる。使用できる市販の界面活性剤として、例えばエフトップEF301、EF303、(新秋田化成(株)製)、フロラードFC430、431(住友スリーエム(株)製)、メガファックF171、F173、F176、F189、R08(大日本インキ(株)製)、サーフロンS-382、SCI01、102、103、104、105、106(旭硝子(株)製)、トロイゾルS-366(トロイケミカル(株)製)等のフッ素系界面活性剤又はシリコン系界面活性剤を挙げることができる。またポリシロキサンポリマーKP-341(信越化学工業(株)製)もシリコン系界面活性剤として用いることができる。

【0060】界面活性剤の配合量は、本発明の組成物中の固形分を基準として、通常0.001重量%~2重量%、好ましくは0.01重量%~1重量%である。これらの界面活性剤は単独で添加してもよいし、また、いく

つかの組み合わせで添加することもできる。上記の他に使用することのできる界面活性剤としては、具体的には、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンニルフェノールエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックコポリマー類、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタントリオレエート、ソルビタントリステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリステアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類等のノニオン系界面活性剤等を挙げることができる。これらの他の界面活性剤の配合量は、本発明の組成物中の固形分100重量部当たり、通常、2重量部以下、好ましくは1重量部以下である。

【0061】〔7〕溶剤

本発明のポジ型フォトレジスト組成物は、塗布溶剤としてプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート等のプロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、乳酸メチル、乳酸エチル等の乳酸アルキルエステル類、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル等のプロピレングリコールモノアルキルエーテル類、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル等のエチレングリコールモノアルキルエーテル類、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート等のエチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、2-ヘプタノン、γ-ブチロラクトン、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル等のアルコキシプロピオン酸アルキル類、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル等のピルビン酸アルキルエステル類、N-メチルピロリドン、N、N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルフォキシド等から選ばれる少なくとも1種の溶剤を用いて塗布される。

【0062】好ましくは、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、乳酸メチル、乳酸エチルが挙げられる。これらの溶剤は単独あるいは混合して用いられるが、現像欠陥数が低減されることからプロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、乳酸アルキ

ルエステル類それぞれから1種以上の溶剤を選択して混合して用いることが特に好ましい。ここで、これらの混合比は、重量比で95/5~30/70が好ましい。本発明において、上記各成分を含むレジスト組成物の固形分を、上記混合溶剤に固形分濃度として3~25重量%溶解することが好ましく、より好ましくは5~22重量%であり、更に好ましくは7~20重量%である。

【0063】〔8〕その他の添加剤

本発明のポジ型フォトレジスト組成物には、必要に応じて更に、染料、可塑剤、光増感剤、及び現像液に対する溶解性を促進させる化合物等を含有させることができる。

【0064】本発明のこのようなポジ型フォトレジスト組成物は基板上に塗布され、薄膜を形成する。この塗膜の膜厚は0.2~1.2μmが好ましい。本発明においては、必要により、市販の無機あるいは有機反射防止膜を使用することができる。

【0065】反射防止膜としては、チタン、二酸化チタン、窒化チタン、酸化クロム、カーボン、α-シリコン、SiON、タングステンSi、ポリシリコン等の無機膜型及び吸光剤とポリマー材料からなる有機膜型が用いることができる。前者は膜形成に真空蒸着装置、CVD装置、スパッタリング装置等の設備を必要とする。有機反射防止膜としては、例えば特公平7-69611号記載のジフェニルアミン誘導体とホルムアルデヒド変性メラミン樹脂との縮合体、アルカリ可溶性樹脂、吸光剤からなるものや、米国特許5294680号記載の無水マレイン酸共重合体とジアミン型吸光剤の反応物、特開平6-118631号記載の樹脂バインダーとメチロールメラミン系熱架橋剤を含有するもの、特開平6-118656号記載のカルボン酸基とエポキシ基と吸光基を同一分子内に有するアクリル樹脂型反射防止膜、特開平8-87115号記載のメチロールメラミンとベンゾフェノン系吸光剤からなるもの、特開平8-179509号記載のポリビニルアルコール樹脂に低分子吸光剤を添加したもの等が挙げられる。また、有機反射防止膜として、ブリュワーサイエンス社製のDUV30シリーズや、DUV-40シリーズ、シプレー社製のAC-2、AC-3等を使用することもできる。

【0066】上記レジスト液を精密集積回路素子の製造に使用されるような基板（例：シリコン/二酸化シリコン被覆）上に（必要により上記反射防止膜を設けられた基板上に）、スピナー、コーター等の適当な塗布方法により塗布後、所定のマスクを通して露光し、ベークを行い現像することにより良好なレジストパターンを得ることができる。ここで露光光としては、好ましくは150nm~250nmの波長の光である。具体的には、KrFエキシマレーザー（248nm）、ArFエキシマレーザー（193nm）、F₂エキシマレーザー（157nm）、X線、電子ビーム等が挙げられる。現像液とし

ては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、*n*-プロピルアミン等の第一アミン類、ジエチルアミン、ジ-*n*-ブチルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド等の第四級アンモニウム塩、ピロール、ピペリジン等の環状アミン類等のアルカリ性水溶液を使用することができる。更に、上記アルカリ性水溶液にアルコール類、界面活性剤を適量添加して使用することもできる。

【0067】半導体基板上に、本発明の化学増幅型ポジレジスト組成物によりフォトリソレジスト膜を形成した後、300nm以下の波長の放射線によりパターン露光、加熱処理、現像処理を順次行い、現像後直径で所望より約10nmから150nm大きなコンタクトホールを形成し、基板を120℃～160℃で30秒から120秒加熱することでレジストを熱フローさせることで所望のサイズのコンタクトホール得ることができる。例えば、直径150nmから熱フローにより直径80nmを得ることができる。

【0068】

【実施例】以下、本発明を実施例によって更に具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0069】〔実施例1～9及び比較例1及び2〕表1に示す各素材をPGMEA（プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート）700重量部に溶解し、

0.1μmのフィルターで濾過してレジスト溶液を作成した。

【0070】〔比較例3〕特許第2998682号の実施例1に従い、重量平均分子量20000の*t*-BOC保護ポリヒドロキシスチレン樹脂100重量部、重量平均分子量2000の*t*-BOC保護ポリヒドロキシスチレン樹脂20重量部、光酸発生剤としてトリフェニルスルフォニウムヘキサフルオロアンチモネンを5重量部、PEGMEAを80重量部を含む溶液を調整し、0.1μmのフィルターで濾過してレジスト溶液を作成した。

【0071】〔比較例4〕特許第2960656号の実施例1に従い、水酸基の35%が*tert*-ブトキシカルボニルオキシ基で置換されたポリヒドロキシスチレン1.48gと水酸基の35%がエトキシエトキシ基で置換されたポリヒドロキシスチレン1.48gをPEGMEA16.8gに溶解し、ビス（シクロヘキシルスルホニル）ジアゾメタン0.148gとベンゾフェノン0.093gを更に加え、溶液を調整し、0.1μmのフィルターで濾過してレジスト溶液を作成した。

【比較例5】特許第2960656号の実施例2に従い、上記比較例3においてベンゾフェノンを添加せず、レジスト液を調整した。

【0072】上記で得た各レジスト溶液を、スピナーを利用して、シリコンウエハー上にDUV-44（Brewer Science社製）60nm成膜した基板上に塗布し、90℃、90秒間ベークを行い、膜厚0.76μmのレジスト膜を得た。

【0073】

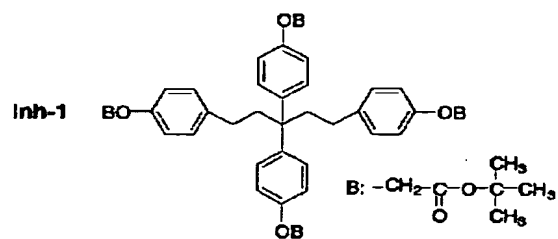
【表1】

表1

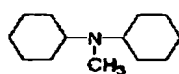
実施例	ポリマー		PAG		その他添加剤	
	種類	重量部	種類	重量部	種類	重量部
実施例1	Polymer-A1	50	PAG-A1	3.0	—	—
	Polymer-B1	50				
実施例2	Polymer-A2	70	PAG-A2	1.5	—	—
	Polymer-B2	30	PAG-B1	1.5		
実施例3	Polymer-A1	50	PAG-A1	1.5	Add-A1	0.2
	Polymer-B1	50	PAG-B1	1.5		
			PAG-A4	0.1		
実施例4	Polymer-A2	50	PAG-A1	1.5	Add-A1	0.2
	Polymer-B2	50	PAG-B1	1.5		
			PAG-A4	0.1		
実施例5	Polymer-A2	70	PAG-A2	1.0	Add-A2	0.1
	Polymer-B3	30	PAG-B1	1.5		
			PAG-B2	0.5		
実施例6	Polymer-A1	50	PAG-A2	1.5	Add-A3	0.2
	Polymer-B2	50	PAG-B1	1.5		
			PAG-A4	0.1		
実施例7	Polymer-A1	50	PAG-A1	1.5	Add-B1	0.8
	Polymer-A3	10	PAG-B1	1.5		
	Polymer-B2	40				
実施例8	Polymer-A1	50	PAG-A1	1.5	Add-B1	0.4
	Polymer-B4	40	PAG-B1	1.5	Add-B2	0.2
	Polymer-A4	10			Add-B3	0.2
					Add-B4	0.1
実施例9	Polymer-A2	50	PAG-A1	1.5	Inh-1	10
	Polymer-B2	40	PAG-B1	1.5		
			PAG-A4	0.1		
実施例10	Polymer-A5	40	PAG-A1	1.5	Add-A1	0.2
	Polymer-B4	40	PAG-B1	1.5		
	Polymer-B5	20	PAG-A4	0.1		
実施例11	Polymer-A6	50	PAG-A1	1.5	Add-A1	0.2
	Polymer-B5	50	PAG-A7	0.2		
			PAG-B1	1.5		
実施例12	Polymer-A7	70	PAG-A1	1.7	Add-A2	0.1
	Polymer-B4	30	PAG-B1	1.4		
比較例1	Polymer-A1	100	PAG-A1	3.0		
比較例2	Polymer-B1	100	PAG-A1	3.0		
比較例3	特許2998682号の実施例1					
比較例4	特許2960656号の実施例1					
比較例5	特許2960656号の実施例2					

【0074】また、用いた酸分解性溶解阻止剤、含窒素塩基性化合物、カルボン酸化合物及び樹脂を以下に示す。光酸発生剤については先に例示したものである。

【0075】
【化14】



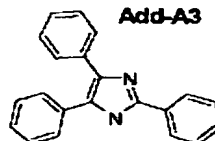
Add-A1



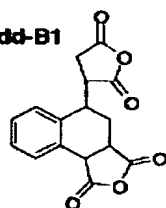
Add-A2



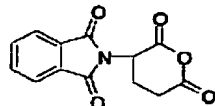
Add-A3



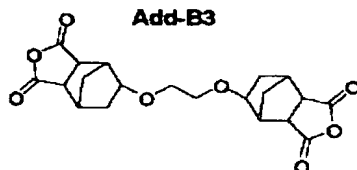
Add-B1



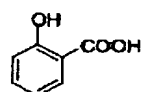
Add-B2



Add-B3

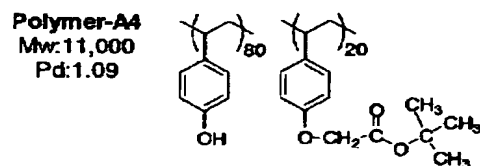
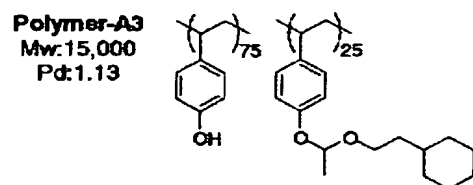
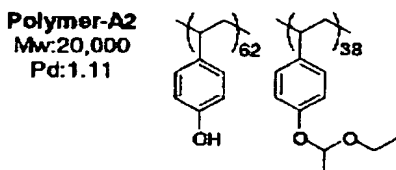
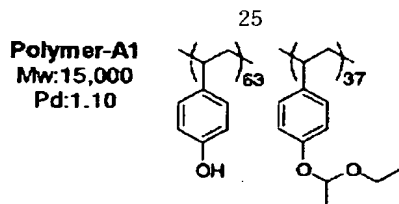


Add-B4



【0076】

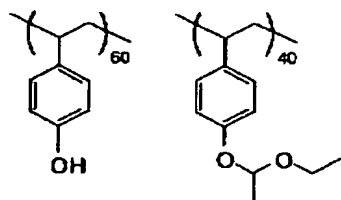
【化15】



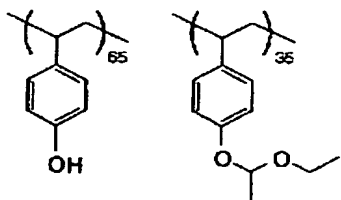
【0077】

【化16】

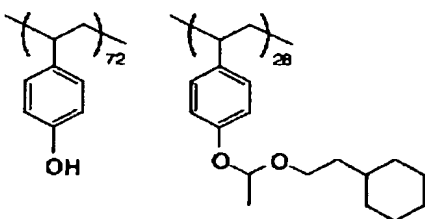
Polymer-A5
Mw:40,000
Pd:1.50



Polymer-A6
Mw:35,000
Pd:2.20

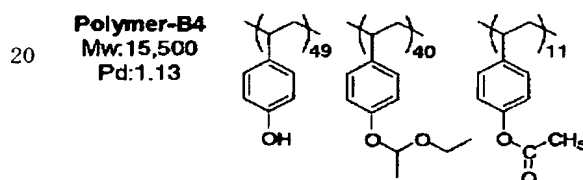
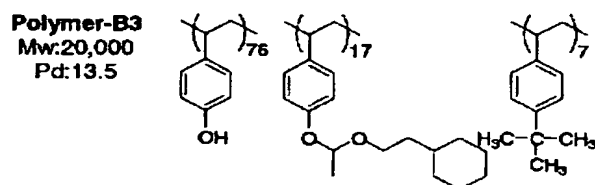
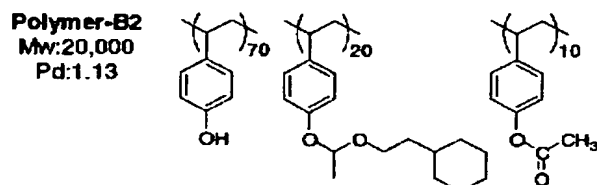
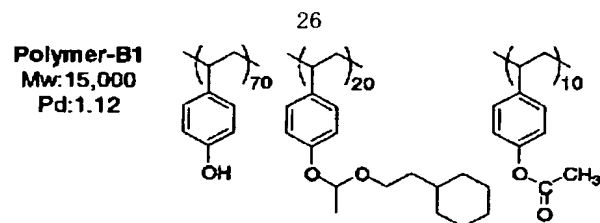


Polymer-A7
Mw:38,000
Pd:1.40



【0078】

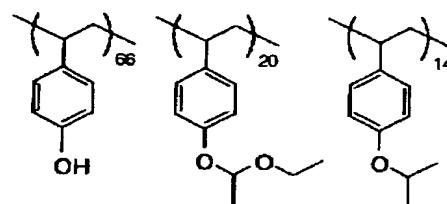
【化17】



【0079】

【化18】

Polymer-B5
Mw:17,200
Pd:1.25



【0080】上記において、Mwは重量平均分子量、Pdは分散度を表す。

【0081】このレジスト膜に6%のハーフトーンマスクを介し248nmKrFエキシマレーザーステッパー(NA=0.55)にてパターン露光を行った。露光後110℃、90秒間加熱を行い、直ちに0.26Nテトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)水溶液で60秒間現像を行い、30秒間水でリンスして乾燥した。このようにして得られたウエハーをホットプレートで90秒間処理を行った(フローベーク処理)。

以降、フローベーク処理時のホットプレートの温度をフローベーク温度と称す。

【0082】フローベーク処理を行わないウエハー上のパターンを走査型電子顕微鏡で観察し、250nm(マスクサイズ)のマスクサイズの部分が200nm(ファーストターゲットサイズ)になる露光量を最適露光量とした。

最適露光量において、ファーストターゲットサイズがフローベーク温度の違いによってどのように寸法が変化する

10

20

30

40

50

るかを計測し、図1のグラフから最適フロー温度（130nmのホールサイズになるフロー温度）とフロー速度を評価した。更に、ファーストターゲットサイズが130nmにフローした時点での断面の形状を走査型電子顕微鏡で観察し、図2に示す ΔL_L 及び ΔL_R の長さを測定し、（ Δ

$L_L + \Delta L_R$ ）／2を食い込み量として算出し、フロー後のホール形状の評価とした。食い込み量が小さい方が優れる。評価結果を表2に示す。

【0083】

【表2】

表2

実施例	最適フロー温度	フロー速度	フロー後の形状
実施例1	136℃	○	○
実施例2	138℃	○	○
実施例3	138℃	◎	○
実施例4	140℃	◎	◎
実施例5	139℃	◎	◎
実施例6	138℃	◎	○
実施例7	136℃	◎	○
実施例8	138℃	○	◎
実施例9	140℃	○	◎
実施例10	142℃	◎	◎
実施例11	143℃	◎	◎
実施例12	141℃	◎	○
比較例1	132℃	×	×
比較例2	140℃	○	×
比較例3	135℃	×	×
比較例4	132℃	×	×
比較例5	132℃	×	×

フロー速度

- ◎ 10nm/℃未満
- 10nm/℃以上15nm/℃未満
- ×

フロー後の形状(食い込み量)

- ◎ 20nm 未満
- 20nm 以上 30nm 未満
- ×

【0084】

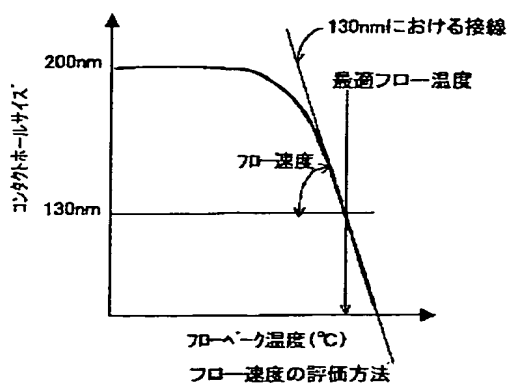
【発明の効果】本発明により、通常のパターン形成においても十分な解像力を示し、かつ、適切なフローベーク温度のみでパターン寸法を小さくすることが可能であり、フロー速度も適切でありフロー量が制御し易いレジスト材料が提供できる。

【図面の簡単な説明】

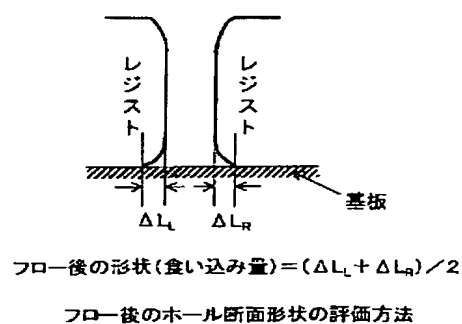
【図1】フロー速度及び最適フロー温度を算出するためのコンタクトホールのサイズ（nm）とフローベーク温度（℃）との関係を示すグラフである。

【図2】フロー後のホール形状の評価としての食い込み量を算出するためのレジストにおける測定箇所 ΔL_L 及び ΔL_R を示す模式図である。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁷

識別記号

F I

テーマコード(参考)

C 0 8 K 5/41

C 0 8 K 5/41

C 0 8 L 25/18

C 0 8 L 25/18

H 0 1 L 21/027

H 0 1 L 21/30

5 0 2 R

5 7 0

F ターム(参考) 2H025 AA02 AA03 AB16 AC04 AC08
AD03 BE00 BE07 BE10 CB17
CB41 CB45 CB55 CB56 CC20
FA17
4J002 BC121 EF017 EF027 EF037
EF047 EF067 EF077 EF087
EF107 EF117 EF127 EL137
EL147 EN028 EP007 ER008
ER028 EU048 EU078 EU098
EU118 EU128 EU138 EU238
EV216 EV296 FD156 FD206
GP03 GQ05
5F046 AA25 BA04 CA08 LA18